Beiträge

zur

Kenntnis der Benzylidenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Arthur Neubert

aus Dresden.

Dresden.

Hellmuth Henkler's Buchdruckerei

(Johs. Henkler & Schirrmeister).

1896.

Beiträge

zur

Kenntnis der Benzylidenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Arthur Neubert

aus Dresden.

Dresden.
Hellmuth Henkler's Buchdruckerei
(Johs. Henkler & Schirrmeister).
1896.

Seiner

lieben treusorgenden Mutter

in

steter Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0022

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Königlich Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt und im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Nietzki zu Basel vollendet.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. R. Möhlau und Herrn Professor Dr. R. Nietzki für die mir während meiner Arbeit jederzeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank zum Ausdrucke zu bringen.

Theoretischer Teil.

Vor dreizehn Jahren berichtete R. Möhlau über die Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart konzentrierter Salzsäure[1]). Derselbe erhielt das salzsaure Salz einer Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_3$, die er als Rubifuscin bezeichnete.

Später nahmen Möhlau und Fritzsche die Untersuchung der bez. ihrer Konstitution noch völlig unerforschten Base wieder auf und berichteten vor drei Jahren über zwei Farbstoffe, welche ihre Entstehung der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart eines Überschusses von konzentrierter Salzsäure (und von Formaldehyd) verdankten.[2])

Da die relative Beständigkeit der Verbindungen gegenüber konzentrierter Salzsäure gegen die Auffassung als Auramine sprach, so fassten die beiden Autoren die Farbbasen vorläufig als Acridine auf, und zwar die eine als Hexamethyltriamidophenylacridin, die andere als Octomethyltetraamidophenylacridin. Zugleich wurde auch auf die Bedenken aufmerksam gemacht, welche einer derartigen Annahme entgegenstanden. Dieselben waren einerseits durch die mangelnde Fluorescenz der Lösungen dieser Körper, andererseits durch die bei Acridinen noch nicht beobachtete leichte Spaltbarkeit des Moleküls durch Wasserstoffzufuhr veranlasst, welche zu Dimethyl-p-toluidin und p-Phenylendiamin bezw. p-Amidodimethylanilin als Spaltungsprodukten führte. Beide That-

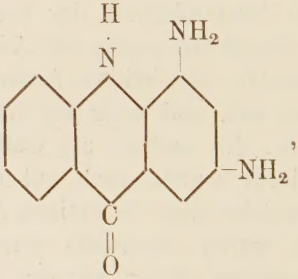
[1]) Ber. 16. 2729.
[2]) Ber. 26. 1034.

sachen glaubten Möhlau und Fritzsche auf die Metastellung der basischen Gruppen zu dem die Benzolkerne verkettenden Kohlenstoffatom im Phenylacridinmolekül zurückführen zu sollen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Möhlau habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie weit sich die Reaktion, welcher die Wechselwirkung von Dimethylanilin, Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd in konzentrierter Salzsäure zu Grunde liegt, dadurch verallgemeinern lässt, dass einerseits an Stelle des Dimethylanilins andere aromatische Amine, andererseits an Stelle des Nitrosodimethylanilins andere Nitrosoverbindungen angewendet werden, und welche Konstitution den hierbei entstandenen Verbindungen zukommt.

In der Annahme, dass die genannten Farbbasen als Abkömmlinge des Acridins zu betrachten seien, wurde ich dadurch bestärkt, dass die alkoholischen und essigsauren Lösungen des Rubifuscins und seiner Homologen eine, wenn auch sehr schwache, Fluorescenz zeigten.

Ausserdem fand Schöpff[1]) bei der Vergleichung des symmetrischen Diamidoacridons mit dem von Jourdan[2] dargestellten unsymmetrischen Diamidohydroacridinketon



in welchem sich die beiden Amidogruppen in ein und demselben Benzolkerne metaständig zu dem die Kerne verbindenden Kohlenstoffatom befinden, dass dieses im Gegensatze zu dem erstgenannten Körper weder in alkoholischer noch in saurer Lösung Fluorescenz zeigte.

[1]) Ber. 27. 2320.
[2]) Ber. 18. 1450.

Im Verlaufe meiner Arbeit machte ich nun eine Reihe von Beobachtungen, welche die Auffassung der in Rede stehenden Verbindungen als Acridinderivate zweifelhaft erscheinen und mich schliesslich die wahre Konstitution erkennen liessen.

Zunächst versuchte ich die dieser Arbeit zu Grunde liegende Reaktion dadurch zu verallgemeinern, dass ich Nitrosodimethylanilin mit Diäthylanilin und Monoäthyl-o-toluidin in der von Möhlau und Fritzsche angegebenen Weise zur Wechselwirkung brachte. Mit ersterem entstanden zwei neue Farbkörper, mit letzterem dagegen nur ein solcher. Die analytischen Daten derselben befanden sich jedoch mit den von der Theorie verlangten Werten mehrfach nicht in Übereinstimmung. Der Versuch, die Reaktion auch in der anderen möglichen Richtung nämlich durch Variierung der Nitrosoverbindung auszudehnen, wobei ich Nitrosodiäthylanilin und Dimethylanilin anwendete, führte zu keinem Resultate.

Die genannten Differenzen sowie auch die folgenden Beobachtungen mussten besonders auffallend erscheinen.

Als ich nämlich die eine aus Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin nach analoger Darstellungsweise entstandene neue Farbbase mit konzentrierter Salzsäure erhitzte, trat Spaltung des Moleküls unter Abscheidung von salzsaurem p-Phenylendiamin ein.

Die schon von Möhlau und Fritzsche beobachtete Abscheidung von Chinondichlordiimid auf Zusatz von Chlorkalklösung zur salzsauren Lösung des Rubifuscins zeigte sich bei der gleichen Behandlung der aus Nitrosodimethylanilin, Diäthylanilin und Monoäthyl-o-toluidin erhaltenen Körper ebenfalls.

Dass eine Zersetzung der Farbbasen schon durch Wasser veranlasst wird, darauf deutete der eigentümliche Geruch, welcher sich beim Kochen der wässerigen und verdünnt alkoholischen Lösungen der salzsauren Salze bemerkbar machte.

Ich suchte nun auf synthetischem Wege die Konstitution der genannten Körper zu erfahren.

Zunächst stellte ich durch Kondensation von Michlerschem Keton mit p-Amidodimethylanilin das Hexamethyl-

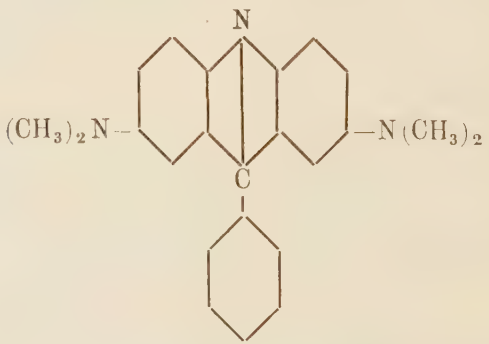
triamidophenylauramin dar. Dasselbe zeigte die charakteristischen Eigenschaften der Auramine und war von dem als Hexamethyltriamidophenylacridin aufgefassten Körper völlig verschieden.

Ferner ergab der Versuch, die Synthese des Rubifuscins als eines Acridins durch Kondensation von Dimethylphenylengrün, Dimethylanilin und Ameisensäure zu bewirken, nicht das gewünschte Resultat.

Den gleichen Misserfolg hatte der Versuch, die Synthese einer um die Gruppe $N(CH_3)_2$-H ärmeren Verbindung durch Kondensation des aus Benzoylchlorid und Leukodimethylphenylengrün gebildeten Benzoyltetramethyldi-p-amidodiphenylamins

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$
$$\cdot$$
$$C : O$$
$$\cdot$$
$$C_6H_5$$

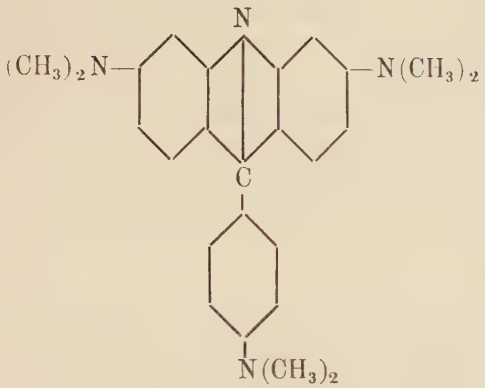
zu einem Tetramethyldiamidophenylacridin von der Konstitution



nach der Methode von Bernthsen[1]) auszuführen.

Der Wunsch, das sogenannte Hexamethyltriamidophenylacridin von Möhlau und Fritzche mit der ihm isomeren Farbbase von der Konstitution

[1]) Ann. 224.



vergleichen zu können, veranlasste mich, letztere nach der Methode von Chr. Rudolph[1]) aus Dimethyl-p-amidobenzaldehyd und m-Amidodimethylanilin darzustellen. Es ergab sich, dass diese Farbbase in ihrem Verhalten von der angeblich isomeren wesentlich durch die starke grünlichgelbe Fluorescenz ihrer Lösungen, durch die leichte Löslichkeit und Stabilität ihrer braungelben Salze, insbesondere aber durch die Beständigkeit gegenüber Reduktionsmitteln, welche nur die Bildung des Leukokörpers herbeiführten, verschieden war.

Obgleich zwar die bisherige Untersuchung noch keinen direkten Beweis gegen die Acridinkonstitution erbracht hatte, so sah ich mich auf Grund der gemachten Beobachtungen doch veranlasst, daran zu zweifeln.

Die folgende Betrachtung war nun geeignet, mich auf einen anderen Weg zu führen.

Da Möhlau und Fritzsche gefunden hatten, dass ihre Farbbasen durch nascierenden Wasserstoff in p-Phenylendiamin bezw. p-Amidodimethylanilin einerseits und Dimethyl-p-toluidin andererseits gespalten werden, so konnte letzteres Amin durch Reduktion primär gebildeten Dimethyl-p-amidobenzaldehyds entstanden sein. War dies aber der Fall, so waren die in Rede stehenden Farbbasen vermutlich als Benzylidenverbindungen anzusprechen.

Versuche, den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd mit p-Phenylendiamin bez. Dimethyl-p-phenylendiamin zu konden-

[1]) D. R. P. Nr. 43714.

sieren, so wie sie F. Bender[1]) inzwischen näher beschrieben hat, ergaben in der That die auf andere Weise gewonnenen Farbkörper.

Es steht also nunmehr fest, dass die früher als Hexamethyltriamidophenylacridin aufgefasste Base jetzt als Tetramethyldi-p-amidodibenzyliden-p-phenylendiamin

$$(CH_3)_2\underset{1}{N}\cdot C_6H_4\cdot\underset{4}{CH}:\underset{4}{N}\cdot C_6H_4\cdot\underset{1}{N}:\underset{1}{CH}\cdot C_6H_4\cdot\underset{4}{N}(CH_3)_2$$

und die früher als Octomethyltetraamidophenylacridin aufgefasste Base jetzt als Dimethyl-p-amidobenzylidendimethyl-p-phenylendiamin

$$(CH_3)_2\underset{1}{N}\cdot C_6H_4\cdot\underset{4}{CH}:\underset{4}{N}\cdot C_6H_4\cdot\underset{1}{N}(CH_3)_2$$

zu bezeichnen sind.

Was die Entstehung dieser Verbindungen bei der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin, konzentrierter Salzsäure und Formaldehyd anbetrifft, so beruht dieselbe einerseits auf der interessanten Synthese des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds aus Dimethylanilin und Formaldehyd bezw. Ameisensäure, andererseits auf der Bildung von p-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin aus Nitrosodimethylanilin und Salzsäure.

[1]) Ber. 28. 110.

Experimenteller Teil.

Tetraäthyldi-p-amidodibenzyliden-p-phenylendiamin.

$$(C_2H_5)_2N^{1}.C_6H_4.CH:N^{4}.C_6H_4.N^{4}:CH^{1}.C_6H_4.N^{1}(C_2H_5)_2$$

Diese Verbindung entsteht nach der Methode von Möhlau und Fritzsche sowohl bei der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin nur in Gegenwart eines Überschusses von konzentrierter Salzsäure als auch auf Zusatz einer geringen Menge Formaldehyd zur genannten Lösung. Obgleich zwar zu erwarten war, dass ein Teil des Nitrosodimethylanilins infolge verschiedener nebenherlaufender Reaktionen der Kondensation entzogen werden würde, so arbeitete ich zunächst doch nur mit berechneten Mengen unter der Annahme, dass zur Bildung von 2 Acridinmolekülen 4 Moleküle Dimethylanilin, 3 Moleküle salzsaures p-Nitrosodimethylanilin und 2 Moleküle Formaldehyd erforderlich seien.

Es wurden daher 5,9 gr Paraformaldehyd in 75 gr konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst, dazu 53,3 gr Diäthylanilin gefügt und, nachdem dieses vollständig in sein salzsaures Salz übergegangen und die Temperatur der Flüssigkeit auf 80°—85° C gestiegen war, 50 gr Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf einmal hinzugegeben. Unter Auflösung desselben färbte sich das Gemisch braun. Es wurde nun ohne weitere äussere Wärmezufuhr sich selbst überlassen und unter Steigen der Temperatur, welche schliesslich 122° C erreichte,

begann nach kurzer Zeit eine sehr heftige Reaktion, die innerhalb weniger Minuten beendet war. War die genannte Temperatur von 80°—85° nicht erreicht, so war es erforderlich, die Reaktion durch weiteres Erwärmen einzuleiten. Das Reaktionsprodukt bildete eine tief rotgelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten an ihrer Oberfläche einen grünlichen Metallglanz annahm und schliesslich zu einem Brei roter, nadelförmiger Kryställchen erstarrte. Durch Anrühren mit Wasser, Absaugen und Waschen wurden dieselben von der Mutterlauge befreit.

Um nun zu untersuchen, wieviel des angewendeten Diäthylanilins in Reaktion gegangen sei, wurde das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, das Diäthylanilin mit Wasserdampf übergetrieben und dem Destillate mit Äther entzogen. Derselbe hinterliess beim Abdestillieren einen flüssigen Rückstand, welcher bei der fraktionierten Destillation einen bei 213° C übergehenden Anteil lieferte, dessen Gewicht 25,1 gr betrug. Nach seinem Siedepunkte war derselbe Diäthylanilin.

Rechnet man nun, da bei der Ausführung der Untersuchung Verluste unvermeidlich sind, 1,5 gr hinzu, so würde gerade die Hälfte des angewendeten Diäthylanilins nämlich 26,6 gr in Reaktion getreten sein.

Es wurde daher nun die doppelte Menge Nitrosodimethylanilinchlorhydrat angewendet, während das Mengenverhältnis der übrigen Substanzen unverändert gelassen wurde. Zu diesem Zwecke wurden 5,9 gr Paraformaldehyd in 75 gr konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst, dazu 53,3 gr Diäthylanilin gefügt und nach dessen Lösung auf einmal 100 gr salzsaures p-Nitrosodimethylanilin hinzugegeben. Hatte die Temperatur der Flüssigkeit 80°—85° erreicht, so ging die Reaktion in der äusserlich gleichen stürmischen Weise, wie schon erwähnt, vor sich. Beim Erkalten schied sich dann das Reaktionsprodukt ebenfalls in mikroskopischen roten Nädelchen ab. Durch Anrühren mit Wasser, Absaugen und Waschen wurde es von den übrigen Produkten befreit. Beim Übersättigen des Filtrates mit Natronlauge war zwar immer noch der Geruch des Diäthylanilins wahrzunehmen, die Menge desselben war aber so klein, dass die Feststellung

ihres Gewichtes unterlassen wurde. Die Ausbeute an einmal aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol auf 2 Teile Wasser) umkrystallisierten Farbstoffsalz betrug nun 47,5 gr, während mit der Hälfte der Nitrosoverbindung nur 24,2 gr Farbsalz erhalten wurden. Die Ausbeute war also noch einmal so gross.

Durch Anwendung einer etwas geringeren Menge Salzsäure wurde ebenfalls eine grössere Ausbeute erzielt, denn unter Beibehaltung des Mengenverhältnisses der übrigen Substanzen und Anwendung von nur 65 gr Salzsäure stieg die Ausbeute auf 51,9 gr.

Base.

$$(C_2H_5)_2N^{1}.C_6H_4.CH:N^{4}.C_6H_4.N^{4}:CH^{1}.C_6H_4.N^{1}(C_2H_5)_2$$

Die freie Farbbase wurde durch Übersättigen der wässerigen Suspension ihres Chlorhydrates mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, wobei sie sich in Form gelber Flocken oder unter teilweiser Beibehaltung der Krystallform des Salzes teils amorph, teils krystallinisch abschied. Sie ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich dagegen in Dimethylanilin. Aus der kalt gesättigten Lösung lässt sich durch Zusatz von Alkohol noch ein Teil der Base abscheiden. Sie wurde daher aus einem Gemische von Dimethylanilin und Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte sich jedoch, dass es vorteilhafter war, als Lösungsmittel nur Dimethylanilin anzuwenden und den Alkohol erst später zur weiteren Abscheidung zuzugeben. Die Base krystallisiert in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei 206,5°—207,5° C (unkorr.) schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. In säurehaltiger Luft färbt sich die Base bald rot.

Da beim Zerreiben der Krystalle der Geruch des Dimethylanilins deutlich wahrzunehmen war, so wurde der zur Analyse verwendete Teil, nachdem er fein zerrieben worden war, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Das so erhaltene Produkt gab die folgenden Analysenwerte:

I. 0,4334 gr Substanz lieferten 1,2509 gr CO_2 und 0,3180 gr H_2O.

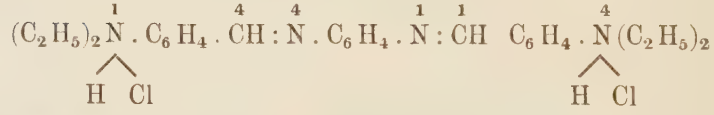
II. 0,3326 gr Substanz lieferten 0,9613 gr CO_2 und 0,2521 gr H_2O.

III. 0,2686 gr Substanz lieferten 33,0 cm^3 N bei 25,5° C und 746,9 mm Druck.

IV. 0,3795 gr Substanz ergaben 46,3 cm^3 N bei 25° C und 750,1 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:			
$C_{28}H_{34}N_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 78,87	78,71	78,82	—	—
H = 7,98	8,15	8,42	—	—
N = 13,15	—	—	13,51	13,42

Tetraäthyldi-p-amidodibenzyliden-p-phenylendiaminchlorhydrat.



Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus schwach angesäuertem, wässerigem Alkohol (1 Teil Alkohol auf 2 Teile Wasser) wurde das Farbstoffsalz gereinigt. Es bildet stahlblau glänzende, im durchgehenden Lichte rote Nadeln, an deren Enden sich büschelförmige Ansätze befinden und krystallisiert mit 7 Molekülen Krystallwasser. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem dagegen sowie in Alkohol und in Eisessig leicht löslich. Die alkoholische wie auch die essigsaure Lösung zeigen eine schwache grünliche Fluorescenz. Schon durch Wasser oder verdünnten Alkohol scheint eine partielle Dissociation bewirkt zu werden, denn beim Kochen der Lösung macht sich ein charakteristischer, aromatischer Geruch bemerkbar, welcher wahrscheinlich dem Diäthyl-p-amidobenzaldehyd zukommt. Eine weitere Bestätigung dafür,

dass das Salz beim Lösen in Wasser partiell dissociiert, ist darin zu suchen, dass die orangegelbe kaltgesättigte Lösung des Salzes beim Erhitzen bedeutend an Intensität der Färbung verliert. Beide Erscheinungen sind auch dann zu beobachten, wenn das Lösungsmittel schwach angesäuert ist. Die Abscheidung eines geschmolzenen Harzes an der Oberfläche der Flüssigkeit, was beim Umkrystallisieren des Salzes aus schwach angesäuertem, verdünntem Alkohol zu beobachten war, deutet auch auf eine Zersetzung der Verbindung hin. Auf Zusatz von Chlorkalksolution zu der abgekühlten Lösung des salzsauren Salzes schied sich wie erwähnt Chinondichlordiimid ab.

Aus den nachfolgenden Resultaten der Bestimmungen des Krystallwassers und des Chlorgehaltes geht hervor, dass das Salz beim Trocknen im Exsiccator ausser dem Krystallwasser noch etwas Salzsäure verliert.

I. 1,0354 gr krystallisiertes salzsaures Salz verloren 0,2159 gr Krystallwasser.

II. 0,9379 gr krystallisiertes salzsaures Salz verloren 0,1949 gr Krystallwasser.

Berechnet auf:	Gefunden:	
$C_{28}H_{34}N_4 2HCl + 7H_2O$	I.	II.
$H_2O = 20,1$	20,85	20,78

I. 0,2998 gr Substanz ergaben 0,1649 gr AgCl.

II. 0,5016 gr Substanz ergaben 0,2705 gr AgCl.

III. 0,4643 gr Substanz lieferten 45,4 cm^3 N bei 11° C und 749,3 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:		
$C_{28}H_{34}N_4 2HCl$	I.	II.	III.
$Cl = 14,23$	13,6	13,34	—
$N = 11,22$	—	—	11,46

Trägt man das salzsaure Salz in konzentrierte Salzsäure ein, so entsteht ein gelblicher Niederschlag eines mehrfach sauren Salzes. Dasselbe lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren und bildet dann

fast farblose rhombische Prismen. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich. Beim kräftigen Kochen der stark salzsauren Lösung macht sich eine Spaltung des Moleküls unter Abscheidung von salzsaurem p-Phenylendiamin bemerkbar. Das mehrfach salzsaure Salz ist ziemlich unbeständig und zerlegt sich unter Rückbildung des zweifach sauren Salzes schon beim Stehenlassen an der Luft oder beim Zusammenbringen mit Wasser.

Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Base.

Durch Reduktion in schwach saurer Lösung wird die Farbbase zunächst in eine ziemlich leicht oxydierbare Leukoverbindung übergeführt, welcher Vorgang am besten beim Schütteln der essigsauren Lösung mit Zinkstaub zu beobachten ist.

Bei kräftiger Reduktion tritt ein Zerfall des Moleküls ein. Zu ihrer Durchführung wurde die alkoholische Suspension des Farbsalzes in eine siedende Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure allmählich eingetragen. Beim Erkalten der erhaltenen Lösung schied sich daraus das Zinndoppelsalz des p-Phenylendiamins in Krystallen ab. Nach der Trennung von der Mutterlauge wurde dasselbe in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und schliesslich das salzsaure p-Phenylendiamin durch Einleiten gasförmiger Salzsäure abgeschieden. Durch verschiedene charakteristische Reaktionen wurde es als solches nachgewiesen.

Als weiteres Reduktionsprodukt war das Diäthyl-p-toluidin zu erwarten. Um dasselbe nachzuweisen, wurde die von dem oben genannten Zinndoppelsalz abfiltrierte Mutterlauge mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert und das übergegangene ölige Produkt dem Destillate mit Äther entzogen, nach dessen Abdestillieren nur eine sehr kleine Menge einer flüssigen Substanz zurückblieb. Dieselbe wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt, jedoch war infolge der geringen Menge ein genauer Siedepunkt nicht festzustellen. In verdünnter Salzsäure war sie vollständig löslich. Gegen

salpetrige Säure war die erhaltene Substanz jedoch nicht unempfindlich, wie dies zu erwarten gewesen wäre, denn durch Natronlauge wurde aus der mit Kaliumnitritlösung versetzten salzsauren Lösung ein gelber Niederschlag abgeschieden. Die im Molekül des reduzierten Farbsalzes enthaltenen Diäthyl-p-amidobenzaldehydreste werden also bei der Reduktion nicht glatt in Diäthyl-p-toluidin übergeführt.

Diäthyl-p-amidobenzylidendimethyl-p-phenylendiamin.

$$(C_2H_5)_2\overset{1}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH} : \overset{4}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}(CH_3)_2$$

Auf die Beobachtung hin, welche Möhlau und Fritzsche[1]) machten, dass bei der genannten Reaktion unter Anwendung eines grossen Überschusses von Paraformaldehyd sich das Salz einer anderen Farbbase bildet, die von der zuerst erhaltenen vollständig verschieden ist, wurde ein analoger Versuch mit Diäthylanilin ausgeführt, welcher ein entsprechendes Resultat lieferte.

Es wurden 50 gr Paraformaldehyd in 130 gr konzentrierter Salzsäure aufgelöst, dazu 26,6 gr Diäthylanilin gefügt und zur heissen Lösung auf einmal 50 gr salzsaures p-Nitrosodimethylanilin hinzugegeben. Die Reaktion spielte sich in der schon oben beschriebenen Weise ab. Das Reaktionsprodukt bildete eine tief orangerote Flüssigkeit, aus der beim Erkalten nur noch geringe Mengen Tetraäthyldi-p-amidodibenzyliden-p-phenylendiaminchlorhydrat auskrystallisierten. Um noch einen Teil desselben auszufällen, wurde die stark saure Lösung mit Wasser verdünnt, dann abfiltriert, und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur mit Natronlauge übersättigt, wobei sich ein dunkel gefärbter mit dicken, öligen Produkten verunreinigter Niederschlag abschied. Zur Befreiung von den anhaftenden Verunreinigungen wurde derselbe auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem so erhaltenen

[1]) Ber. 26. 1037 und 1041.

aber immer noch stark gefärbten Produkte wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol die Farbbase analysenrein erhalten. Je nach den Bedingungen bildet dieselbe entweder grössere, hellbraune, prismatische Krystalle oder gelbe, mikroskopische Nädelchen. Die grösseren Krystalle entstehen nur unter möglichster Vermeidung von Erschütterungen und schneller Abkühlung. Ferner ist es vorteilhaft, nicht mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten. Schon durch die geringsten Anlässe wurde die Krystallisation gestört, und von nun an schied sich die Farbbase nur in den kleinen Krystallen ab. Beim Liegen in säurehaltiger Luft färbt sie sich schnell rot. Sie ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer in kaltem, leichter dagegen in siedendem Äthylalkohol und Methylalkohol löslich. Die Farbbase zeigte den Schmelzpunkt 140°—141° C (unkorr.) und lieferte bei 100° getrocknet die folgenden Analysenwerte:

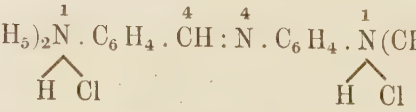
I. 0,3107 gr Substanz gaben 0,8795 gr CO_2 und 0,2421 gr H_2O.

II. 0,4162 gr Substanz gaben 53,6 cm^3 N bei 13° C und 759 mm Druck.

III. 0,3589 gr Substanz gaben 44,8 cm^3 N bei 10° C und 754 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:		
$C_{19}H_{25}N_3$	I.	II.	III.
C = 77,29	77,19	—	—
H = 8,47	8,65	—	—
N = 14,24	—	15,12	14,78

Diäthyl-p-amidobenzylidendimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat.



Das Salz wurde durch Auflösen der gereinigten Base in reiner, mässig konzentrierter Salzsäure und nachheriges Ver-

dunstenlassen des Lösungsmittels im Exsiccator dargestellt. Dabei schied sich die Verbindung in prismatischen Krystallen ab, die im auffallenden Lichte einen stahlblauen Oberflächenglanz und im durchgehenden Lichte eine rote Farbe zeigen. Dieselben verlieren schon an der Luft ihr Krystallwasser und werden trübe. Das Salz ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und infolgedessen nicht durch Umkrystallisieren zu reinigen. In den genannten Lösungsmitteln löst es sich mit orangegelber, in Essigsäure mit rein gelber Farbe. Sowohl die alkoholische als auch die essigsaure Lösung zeigen keine Fluorescenz.

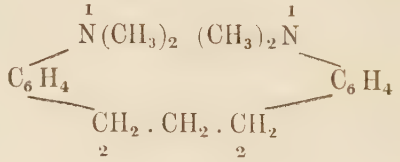
Wechselwirkung von Dimethyl-o-toluidin, Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Formaldehyd in konzentrierter Salzsäure.

Zur weiteren Ausdehnung der beschriebenen Reaktion wurde dieselbe nun mit Dimethyl-o-toluidin durchgeführt. Nach der für das Diäthylanilin angegebenen Methode wurden 50 gr salzsaures Nitrosodimethylanilin, 24,1 gr Dimethyl-o-toluidin und 2,9 gr Paraformaldehyd in 35 gr konzentrierter Salzsäure auf einander einwirken gelassen. Die Reaktion verlief hierbei weniger lebhaft. Das erhaltene Produkt war eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrte, aber nach dem Verdünnen mit Wasser und Aufkochen braune Flocken abschied. Dasselbe Verhalten zeigte sich bei mehrfach, zum Teil mit veränderten Mengenverhältnissen durchgeführten Versuchen. Die Thatsache, dass die Substanz im Gegensatz zu den anderen Analogen, die ein sehr hervorragendes Krystallisationsvermögen besitzen, nicht krystallisiert, veranlasste mich zu der Annahme, dass hierbei nicht das gewünschte Produkt entstanden sei. Wie nun aus folgender Übersicht zu ersehen ist, kann dies Verhalten des Dimethyl-o-toluidins nicht Wunder nehmen und wird durch schon von anderer Seite gemachte Beobachtungen bestätigt.

Wurster und Riedel[1]) teilen mit, dass o- und p-Dimethyltoluidin keine Nitrosoprodukte liefern, während die entsprechende m-Verbindung eine solche giebt.

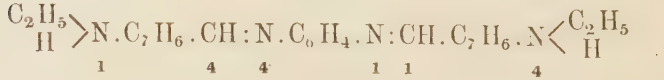
A. Weinberg[2]) giebt in seiner Veröffentlichung über p-Amidoalkyl-o-toluidine an, dass Dialkyl-o-toluidin weder eine Nitrosoverbindung bilde, noch sich mit Diazoverbindungen kombinieren lasse. Monoalkyl-o-toluidin bilde dagegen eine Nitrosoverbindung und vereinige sich auch leicht und glatt mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden im Gegensatz zu Dialkyl-o-toluidin.

H. Alexander[3]) berichtet, dass erst bei Anwesenheit von Chlorzink beim Erhitzen eines Gemisches von Dimethyl-o-toluidin mit festem Formaldehyd unter Druck eine Kondensation unter Wasseraustritt erzielt werde. Er giebt für die erhaltene Verbindung die folgende Konstitutionsformel an:



Den bisherigen Angaben entgegen sagt Otto Fischer[4]), dass Benzaldehyd nur mit m- und o-Dimethyltoluidin aber nicht mit der p-Verbindung reagiere.

Diäthyldi-p-amidoditolualdehyd-p-phenylendiamin.



Wie schon oben erwähnt, teilte A. Weinberg[2]) mit, dass Monoäthyl-o-toluidin sich einem tertiären aromatischen Amine analog verhalte, weshalb mit dieser Verbindung die genannte Reaktion ausgeführt wurde.

[1]) Ber. 12. 1706. [2]) Ber. 25. 1610. [3]) Ber. 25. 2408. [4]) Ann. 206. 140.

Es wurden 2,9 gr Paraformaldehyd in 35 gr konzentrierter Salzsäure aufgelöst, dazu 24,2 gr Monoäthyl-o-toluidin und zur heissen Lösung dann auf einmal 50 gr gepulvertes salzsaures p-Nitrosodimethylanilin gefügt. Die Reaktion verlief, wie schon oben beschrieben wurde. Das erhaltene Produkt war eine tief orangerote Flüssigkeit, die beim Erkalten keine Krystallisation zeigte, aber nach dem Verdünnen mit Wasser, Aufkochen und Filtrieren eine Substanz in braunen Flocken abschied, welche aus Wasser nicht krystallisiert zu erhalten war. Ein einziges Mal krystallisierte sie aus 96prozentigem Alkohol in kleinen wohl ausgebildeten Blättchen, die im auffallenden Lichte einen stahlblauen Oberflächenglanz und im durchgehenden Lichte eine rotbraune Farbe zeigten. Alle Versuche, diese Substanz wieder krystallisiert zu erhalten, blieben jedoch erfolglos, so dass der Eindruck gewonnen wurde, dass während des Auflösens Zersetzungen vor sich gingen. Diese Annahme wurde noch durch die Thatsache bestärkt, dass beim erneuten Lösen in Alkohol stets ein Rückstand blieb.

Die gewünschte Verbindung wurde dagegen erhalten bei Anwendung einer grösseren Salzsäuremenge.

Es wurden nunmehr 2,9 gr Paraformaldehyd, 24,2 gr Monoäthyl-o-toluidin und 50 gr p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in 70 gr konzentrierter Salzsäure unter den genannten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die erhaltene tief orangerot gefärbte Reaktionsflüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem Brei roter Kryställchen, welcher mit Wasser angerührt und durch Aufkochen in Lösung gebracht wurde, aus der sich, nachdem sie von kleinen Mengen Harz abfiltrirt worden war, beim Erkalten das Salz in roten, haarförmigen, verfilzten Kryställchen abschied.

Base.

Das freie Diäthyldi-p-amidoditolualdehyd-p-phenylendiamin wurde durch Zusatz von Ammoniaklösung zur wässerigen Suspension des Chlorhydrates in Form gelber Flocken erhalten.

Zum Umkrystallisieren diente Dimethylanilin als Lösungsmittel, aus dem durch Alkohol noch ein weiterer Teil der Base ausgeschieden wurde. Dieselbe bildet kleine, braune, glänzende Kryställchen, welche bei 234—235° C (unkorr.) schmelzen und dasselbe Verhalten zeigen wie die mit Diäthylanilin erhaltene Verbindung. In Alkohol ist sie schwer löslich, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Dimethylanilin. In säurehaltiger Luft färbt sie sich ebenfalls schnell rot. Die bei 120° C getrocknete Base lieferte die folgenden Analysenwerte:

I. 0,2888 gr Substanz lieferten 0,8341 gr CO_2 und 0,2063 gr H_2O.

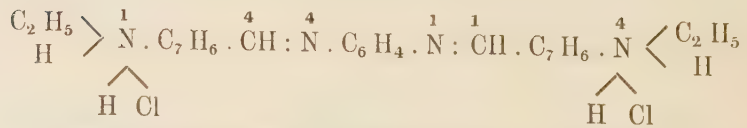
II. 0,2146 gr Substanz lieferten 0,6181 gr CO_2 und 0,1562 gr H_2O.

III. 0,4848 gr Substanz gaben 59,8 cm³ N bei 15° C und 751,8 mm Druck.

IV. 0,3144 gr Substanz gaben 38,8 cm³ N bei 14° C und 754 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:			
$C_{26}H_{30}N_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 78,39	78,76	78,55	—	—
H = 7,54	7,93	8,08	—	—
N = 14,07	—	—	14,28	14,30

Diäthyldi-p-amidoditolualdehyd-p-phenylendiaminchlorhydrat.



Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser wurde das Rohprodukt gereinigt. Das Salz bildet rote, haarförmige, verfilzte Nadeln, die im auffallenden Lichte einen stahlblauen Oberflächenglanz zeigen. In kaltem Wasser ist es schwer, in kaltem Alkohol leichter löslich. In

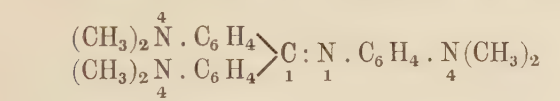
heissem Wasser und heissem Alkohol löst es sich leicht. Die alkoholische und essigsaure Lösung zeigen schwache, grünliche Fluorescenz. Die mit dem lufttrockenen Salze ausgeführten Chlorbestimmungen lieferten keine befriedigenden Resultate.

Trägt man das salzsaure Salz in wenig konzentrierte Salzsäure ein, so löst es sich zunächst auf, später jedoch scheidet sich ein gelbes, mehrfach saures Salz in flachen Nadeln aus.

Der Versuch, die Reaktion bei Gegenwart eines Überschusses von Formaldehyd durchzuführen, verlief resultatlos.

Zum Zwecke der Verallgemeinerung der genannten Reaktion wurde nun an Stelle des Nitrosodimethylanilins Nitrosodiäthylanilin angewendet, welches mit Dimethylanilin und Formaldehyd in konzentrierter Salzsäure zur Wechselwirkung gebracht wurde. Es wurde indessen nicht das gewünschte Resultat erhalten.

Hexamethyltriamidophenylauramin.



Die Angabe von Möhlau und Fritzsche[1]), dass die Eigenschaften des Rubifuscins auf ein Auramin schliessen lassen, war die Veranlassung, das Hexamethyltriamidophenylauramin, welches hierbei allein in Betracht kommt, darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle Michlersches Keton und p-Amidodimethylanilinchlorhydrat-Zinnchlorürdoppelsalz $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2\,2HCl + 2SnCl_2$ (erhalten durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin mit Zinn als gut krystallisierende, in konzentrierter Salzsäure schwer lösliche Verbindung) in einer Porzellanschale auf dem Sandbade unter gutem Umrühren zusammengeschmolzen. Am günstigsten ver-

[1]) Ber. 26. 1034.

lief die Reaktion zwischen 160°—170°. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Als kein Entweichen von Wasserdämpfen mehr zu bemerken war, war die Kondensation beendigt. Die erkaltete, rote, einen grünen Oberflächenglanz zeigende Schmelze wurde gepulvert und mit warmem Wasser ausgezogen, worin sich das Auramin mit brauner Farbe löste. Vorteilhaft war es, das Digerieren mit schwach essigsaurem Wasser vorzunehmen, da sich alsdann ein grösserer Teil der Schmelze löste, und die Lösung eine intensivere Färbung zeigte Das salzsaure Hexamethyltriamidophenylauramin schied sich aus seiner wässerigen Lösung in kugelförmigen Gebilden ab. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu seiner Lösung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung ein, welche durch nachherige Neutralisation nicht aufgehoben wurde.

Das von mir dargestellte Hexamethyltriamidophenylauramin zeigte also die charakteristischen Eigenschaften dieser Körperklasse, nämlich die Zerstörbarkeit durch anorganische Säuren und die fehlende Krystallisationsfähigkeit.

Dadurch ist nachgewiesen, dass das Rubifuscin nicht als Auramin betrachtet werden kann.

Einwirkung von Ameisensäure auf ein Gemisch von Dimethylphenylengrün und Dimethylanilin in Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Möhlau und Fritzche[1]) sprechen ferner die Annahme aus, dass sich für den Fall einer Acridinbildung dieselbe in der Weise erklären lasse, dass aus gleichen Molekülen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Dimethylanilin Dimethylphenylengrün resultiere, welches mit einem weiteren Moleküle Dimethylanilin und mit Ameisensäure zu Hexamethyltriamidophenylacridin sich kondensiere.

Versuche, Dimethylphenylengrün mit Dimethylanilin und Ameisensäure zu kondensieren bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels lieferten jedoch kein Resultat. Zu genanntem Zwecke wurde sowohl Chlorzink als auch konzentrierte

[1]) Ber. 26. 1036.

Schwefelsäure benutzt. Längeres Stehenlassen des Gemisches mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte nur eine Reduktion des Grüns zu seiner Leukoverbindung.

Versuch zur Darstellung des Hexamethyltriamidophenylacridins nach der Methode von Bernthsen.

Zum Zwecke der Darstellung des Hexamethyltriamidophenylacridins nach der Methode von Bernthsen[1]) ging ich von dem Gesichtspunkte aus, zunächst aus Tetramethyldi-p-amidodiphenylamin und p-Nitrobenzoylchlorid das p-Nitrobenzoyltetramethyldi-p-amidodiphenylamin

$$(CH_3)_2\overset{4}{N}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{1}{N}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{4}{N}(CH_3)_2$$
$$\cdot$$
$$_1C:O$$
$$\cdot$$
$$C_6H_4\,.\,\underset{4}{NO_2}$$

und daraus durch Wasserabspaltung das Tetramethyldiamidonitrophenylacridin darzustellen. Durch Reduktion der Nitrogruppe und nachherige Methylierung der gebildeten Amidogruppe hoffte ich das gesuchte Acridin zu erhalten.

Ein analoger Versuch wurde mit Benzoylchlorid ausgeführt, dessen Beschreibung zunächst folgen soll.

Benzoyltetramethyldi-p-amidodiphenylamin.

$$(CH_3)_2\overset{4}{N}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{1}{N}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{4}{N}(CH_3)_2$$
$$\cdot$$
$$C:O$$
$$\cdot$$
$$C_6H_5$$

Die der anzuwendenden Menge Benzoylchlorid äquivalente Menge Bindschedlersches Grün wurde durch Eintragen in eine mit Eis gekühlte Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter

[1]) Ann. 224.

Salzsäure reduziert. Durch Übersättigen mit Natronlauge wurde darauf das Tetramethyldiamidodiphenylamin frei gemacht und mit Ligroïn extrahiert. Eine geringe Erwärmung beim Neutralisieren wirkte insofern günstig, als das Ligroïn in der Wärme die Leukobase leichter löste. Nachdem die Lösung, welche sich infolge geringer Oxydation etwas rot färbte, über Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde sie mit einem Gemische von Benzoylchlorid und Ligroïn vereinigt. Dabei schied sich zunächst eine harzartige Masse aus, die sich schon an der Luft zu oxydieren schien. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit wurde nun sich selbst überlassen, und nach längerem Stehen schied sich das Benzoyltetramethyldi-p-amidodiphenylamin entweder in grünlichen Krystallen, die um einen Mittelpunkt gruppiert waren, oder in einer an der Glaswand haftenden Kruste aus. Das erhaltene Produkt wurde durch Abfiltrieren oder Abgiessen vom Ligroïn getrennt und dann durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Es schied sich dann sofort in schönen, gelblichgrünlichen Nädelchen aus, welche den Schmelzpunkt 178° – 179° C (unkorr.) zeigten und folgende Werte lieferten:

I. 0,2224 gr Substanz ergaben 0,6299 gr CO_2 und 0,1511 gr H_2O.

II. 0,2222 gr Substanz ergaben 0,6266 gr CO_2 und 0,1502 gr H_2O.

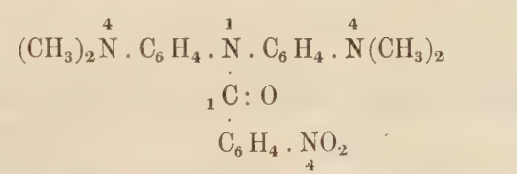
III. 0,3035 gr Substanz lieferten 31,6 cm^3 N bei 20° C und 751,8 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:		
$C_{23}H_{25}N_3O$	I.	II.	III.
C = 76,88	77,23	76,90	—
H = 6,96	7,54	7,51	—
N = 11,70	—	—	11,76
O = 4,46	—	—	—

Das Benzoyltetramethyldiamidodiphenylamin ist sehr leicht löslich in Benzol, mässig leicht in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn und Äther und unlöslich in Wasser. Die Befürchtung,

dass beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Substanz eine Zerlegung erleiden könnte, veranlasste mich, als Lösungsmittel Benzol zu benutzen. Ein späterer Versuch zeigte, dass die Verbindung gegen Alkohol bei längerem Sieden beständig ist. Erst beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Chlorzink trat Zersetzung unter Bildung von Benzoësäureäthylester ein, welcher am Geruch deutlich zu erkennen war. Erhitzen mit Säuren und alkoholischen Alkalien führte ebenfalls eine Spaltung des Moleküls herbei. Dieselbe wurde nachgewiesen durch die beim Oxydieren mit Eisenchlorid auftretende Grünfärbung. Eigentümlicherweise bewirkte wässerige Natronlauge keine Zerlegung, was wahrscheinlich seinen Grund darin hat, dass die in ihr unlösliche Substanz sich damit nicht oder nur schwer benetzt.

p-Nitrobenzoyltetramethyldi-p-amidodiphenylamin.



Die Darstellung geschah nach dem bei der Benzoylverbindung beschriebenen Verfahren. Beim Vermischen der Lösungen von Tetramethyldiamidodiphenylamin und p-Nitrobenzoylchlorid (dargestellt nach einer Vorschrift von Gevekoht[1]) aus der entsprechenden Säure) in Ligroïn entstand sofort eine rötliche Ausfällung. Der aus säulenförmigen Kryställchen bestehende Niederschlag wurde abfiltriert und durch Lösen in Benzol von den Verunreinigungen getrennt. Aus dieser Lösung wurde das p-Nitrobenzoyltetramethyldiamidodiphenylamin durch Abscheiden mit Ligroïn in schönen, orangeroten, säulenförmigen Kryställchen erhalten. Die zweimal umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 204°—205° C (unkorr.) und gab folgende Analysenwerte:

[1]) Ann. 221. 335.

I. 0,2390 gr Substanz ergaben 0,6013 gr CO_2 und 0,1413 gr H_2O.

II. 0,2922 gr Substanz ergaben 0,7352 gr CO_2 und 0,1655 gr H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:	
$C_{23}H_{24}N_4O_3$	I.	II.
C = 68,32	68,61	68,62
H = 5,94	6,57	6,29
N = 13,86	—	—
O = 11,88	—	—

Die Nitroverbindung ist leicht löslich in Benzol, mässig leicht in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroïn und unlöslich in Wasser. Beim Kochen der alkoholischen Lösung scheint eine Spaltung des Moleküls einzutreten, da sie nach dem Erhitzen durch Eisenchloridlösung grün gefärbt wird. Durch Säuren und alkoholische Alkalilaugen wird diese Verbindung ebenfalls zerlegt.

Kondensation der Benzoylverbindungen.

Zur Wasserabspaltung wurde das Benzoyltetramethyldiamidodiphenylamin mit Chlorzink zusammengeschmolzen, jedoch verlief dieser Versuch resultatlos, da Zersetzung eintrat.

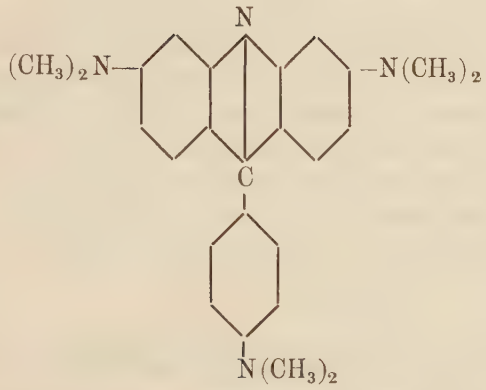
Wie schon erwähnt, ging auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der genannten Verbindung mit Chlorzink eine Zersetzung unter Bildung von Benzoësäureäthylester vor sich.

Desgleichen wurde auch beim Zusammenschmelzen von p-Nitrobenzoyltetramethyldi-p-amidodiphenylamin mit Chlorzink nicht das gewünschte Resultat erhalten.

Zur Darstellung des Hexamethyltriamidophenylacridins.

Das Interesse, welches eine Vergleichung des vermeintlichen Hexamethyltriamidophenylacridins von Möhlau und

Fritzsche mit der ihm isomeren Farbbase von der Konstitution



bot, veranlasste mich, diese Verbindung nach der synthetischen Methode von Chr. Rudolph[1]) darzustellen.

Die Darstellungsweise besteht aus den nachstehenden, aufeinander folgenden Operationen:

1. Kondensation von 1 Molekül Dimethyl-p-amidobenzaldehyd mit 2 Molekülen m-Amidodimethylanilin unter Bildung von Hexamethylpentaamidotriphenylmethan,
2. Abspaltung von Ammoniak aus dem erhaltenen Methanderivate und
3. Oxydation des hierbei entstandenen Leukoacridins.

Es war nun zunächst Erfordernis, sowohl das m-Amidodimethylanilin als auch den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd darzustellen, was ich im Folgenden beschreiben will.

Darstellung des m-Amidodimethylanilins.

Die Nitrierung des Dimethylanilins geschah nach dem von A. Groll[2]) angegebenen Verfahren durch successives Eintragen eines Gemisches von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure von 66° Bé. in eine Lösung von Dimethylanilin

[1]) D. R. P. Nr. 43714. [2]) Ber. 19. 198.

in Schwefelsäure von der genannten Konzentration. Das durch fraktionierte Fällung von der nebenbei entstandenen p-Verbindung getrennte und aus Alkohol umkrystallisierte m-Nitrodimethylanilin wurde durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt, welche nach dem Übersättigen der Flüssigkeit mit Natronlauge mit Äther extrahiert wurde. Mit konzentrierter Salzsäure wurde das m-Amidodimethylanilin dem Äther entzogen und in wässerige Lösung übergeführt, aus der sich das salzsaure Salz nach dem Eindampfen in schwach gefärbten Krystallen abschied.

Darstellung des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Aldehyds ist die Trichlormethyldimethyl-p-amidophenylcarbinol oder Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan genannte Verbindung von der Formel:

$$CCl_3 . C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2.$$

Man erhält den Aldehyd daraus durch Abspaltung von Chloroform.

a) Darstellung des Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthans.

Zur Darstellung dieser Verbindung arbeitete ich zunächst nach den Angaben von Bössneck[1]). Es wurden 10 gr Chloralhydrat in ungefähr 40 gr Dimethylanilin aufgelöst und in diese Lösung rasch und unter beständigem Umschütteln 5 gr gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dieses Gemisch wurde nun unter mehrmaligem kräftigen Umschütteln 24 Stunden lang auf einer Temperatur von 50° gehalten, wobei es sich stark dunkelgrün färbte. Darauf wurde es mit Wasser und Ammoniak behandelt, um das Chlorzink in Lösung zu bringen, und zur Extraktion der Basen mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem derselbe abdestilliert worden war, wurde das über-

[1]) Ber. 18. 1519.

schüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Bössneck giebt nun an, dass hierbei eine dunkel gefärbte, harzartige Masse zurückbleibe, die beim Erkalten zähe werde und beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat des Carbinols weiss, krystallinisch abscheide.

Bei mehrfach wiederholten Versuchen, wobei auch die Vorsicht gebraucht wurde, frisch entwässertes Chlorzink zu benutzen, wurde nur eine äusserst geringe Menge eines fast schwarzen Harzes gewonnen, welches nicht das von Bössneck angegebene Verhalten zeigte.

Diese Misserfolge veranlassten mich, die beschriebene Darstellungsweise nicht weiter zu verfolgen.

Ich wendete mich daher der von Zierold[1]) angegebenen Methode zu. Dieselbe beruht auf der Einwirkung von Chloral auf Dimethylanilin in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel ohne besondere Kondensationsmittel. Ob das Lösungsmittel dem Chloral oder dem Dimethylanilin zugesetzt werde, sei gleichgiltig.

Für die Darstellung finden sich in dem genannten Patente zwei Beispiele, die sich jedoch nur durch die Menge des anzuwendenden Phenols als Lösungsmittel unterscheiden.

Nach Beispiel I wurden 140 gr Chloral in 90 gr Phenol gelöst und in die Lösung bei Lufttemperatur nach und nach 120 gr Dimethylanilin einlaufen gelassen. Da hierbei anfangs eine schwache Erwärmung zu bemerken war, so wurde das Gemisch im fliessenden Wasser abgekühlt.

Nach Beispiel II wurden 140 gr Chloral in 300 gr Phenol gelöst und in die Lösung bei Lufttemperatur nach und nach 120 gr Dimethylanilin eingetragen. Für gelinde Abkühlung wurde auch hier Sorge getragen.

Beide Ansätze wurden nun 10 Tage stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit färbten sich diese Gemische stark grün und wurden dickflüssig. Zierold giebt an, dass das sich bildende Carbinol auskrystallisiere, was ich jedoch nicht beobachtet habe. (Bei einem Versuche nach Beispiel II erhaltene Krystalle erwiesen sich als Phenol.)

[1]) D. R. P. Nr. 61551.

Nach der genannten Zeit wurden beide Ansätze zur Lösung des Phenols mit Natronlauge behandelt, was zur Vermeidung von Zersetzungen ziemlich vorsichtig und unter Kühlung im fliessenden Wasser vorgenommen wurde. Es zeigte sich hierbei, dass die Reaktion noch nicht beendigt war, da trotz der angewandten Vorsicht der Geruch des Chloroforms auftrat, das nur von der Zersetzung des Chlorals mit Natronlauge herrühren konnte. Das Carbinol schied sich als schmierige, nach Dimethylanilin riechende Masse ab. Diese wurde gut ausgewaschen, zur Entfernung des Dimethylanilins auf Thonteller gestrichen und getrocknet.

Beispiel I lieferte eine Rohausbeute von 169 gr, das entspricht 66,4 % der Theorie.

Beispiel II lieferte eine Rohausbeute von 220 gr, das entspricht 86,2 % der Theorie.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung in Wasser suspendiert und durch Zusatz von Salzsäure in sein salzsaures Salz übergeführt, welches sofort unter Erwärmen aufgelöst wurde. Aus der heissen filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Salz in schönen, weissen Nädelchen ab. Es wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

Da es mir vorteilhaft erschien, die Zerlegung des Carbinols mit der Base statt mit dem Salze vorzunehmen, führte ich letzteres wieder in die erstere über. Dies geschah durch Übersättigen der wässerigen Suspension des Salzes mit Ammoniak. Die Base schied sich dabei rein weiss, mikrokrystallinisch ab. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt wurde zur weiteren Verarbeitung benutzt. Es schmolz unter Bräunung bei 108°. Eine dreimal aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 109,5° bis 110° C ebenfalls unter Bräunung. Die Base bildet glänzende, weisse Blättchen. Sie krystallisiert nur aus schwach verdünntem Alkohol, ist derselbe zu stark verdünnt, so scheidet sie sich als Öl ab, das bald zu einer kompakten Masse erstarrt.

b) Zerlegung des Dimethyl·p·amidophenyloxytrichloräthans.

Bössneck[1]) giebt an, dass die Abspaltung des Chloroforms am glattesten mit der theoretischen Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung verlaufe.

Da das Chloroform durch alkoholische Kalilauge auch eine Zersetzung erleidet, so ist der Reaktion die folgende Gleichung zu Grunde zu legen:

$$Cl_3C\,.\,C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{matrix}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 + 4KOH =$$

$$\begin{matrix}O\\ H\end{matrix}\!\!>C\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 + 3KCl + HCOOK + H_2O.$$

Es wurde zunächst ein Probeversuch nach Bössnecks Angaben gemacht. Eine kleine Menge Base wurde in dem erforderlichen abgemessenen Volumen einer titrierten alkoholischen Kalilauge aufgelöst und schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Bald zeigte sich eine schwache Gasentwickelung, worauf das Gefäss wieder von der Wärmequelle entfernt wurde. Die Reaktion steigerte sich jedoch augenblicklich so stark, dass ein Teil der Flüssigkeit aus dem Kolben, in dem sie sich befand, mit explosionsartiger Heftigkeit herausgeschleudert wurde.

Dies veranlasste mich, das Verfahren in der folgenden Weise abzuändern:

Die Base wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung die abgemessene Menge titrierter alkoholischer Kalilauge nach und nach einfliessen gelassen. Die Abscheidung von Chlorkalium begann sobald der erste Zusatz von Kalihydratlösung gemacht worden war. Die Reaktion verlief nach dieser Methode ganz glatt und war gut zu beobachten. Bei genügend schnellem Eintragen wurde soviel Wärme frei, dass eine Unterstützung der Reaktion durch äussere Wärmezufuhr unterlassen werden konnte. Bei zu schnellem Eintragen kam der Alkohol sogar zum Sieden.

[1]) Ber. 19. 367.

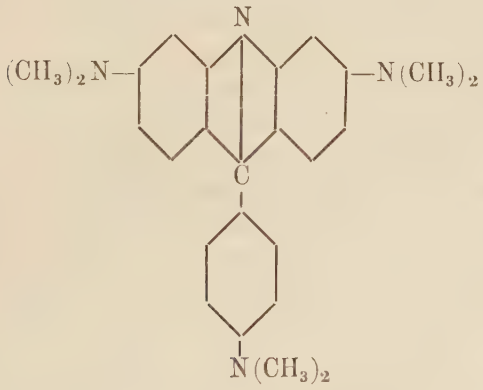
Nachdem die Kalihydratlösung vollständig hinzugefügt worden war, wurde zur Beendigung der Reaktion die Flüssigkeit noch kurze Zeit im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde sie durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol von dem abgeschiedenen Chlorkalium getrennt.

Zur Gewinnung des Aldehyds wurde nun die Flüssigkeit in flachen Schalen freiwillig eindunsten gelassen, wobei er sich als Überzug an der Gefässwandung abschied. Das Abdestillieren des Alkohols wurde der Flüchtigkeit des Aldehyds wegen unterlassen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das erhaltene Produkt gereinigt, doch waren die dem alkoholischen Kali entstammenden Aldehydharze, welche dem Dimethyl-p-amidobenzaldehyd eine gelbe Farbe erteilten und auch durch den Geruch wahrnehmbar waren, nicht völlig zu entfernen. Die Reinigung mit Tierkohle war nicht anwendbar, da der Aldehyd sich dadurch fast vollständig niederschlug. Ein immer noch gefärbtes, aber doch reineres Produkt wurde durch Destillation desselben mit Wasserdampf erhalten. Dem Destillate, in dem er zum Teil auskrystallisiert, zum Teil gelöst war, wurde er durch Ausäthern entzogen. Für die Darstellung ist es jedoch richtiger, die ausgeschiedenen Krystalle abzufiltrieren und das Filtrat auszuäthern. Die Ausbeute an Aldehyd ist nicht gut. Ein Versuch, das salzsaure Salz des Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthans in wässeriger Lösung mit mässig starker, wässeriger Natronlauge zu zerlegen, lieferte eine noch geringere Ausbeute, doch war der mit Wasserdampf destillierte Aldehyd sehr rein. Er war fast weiss und hatte einen angenehmen aromatischen Geruch.

Ein anderes Verfahren, nach welchem man vielleicht am wohlfeilsten und schnellsten den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd darstellen kann, beruht auf der Zerlegbarkeit des Rubifuscins durch siedendes Wasser. Zunächst wurde das Rubifuscin in siedendem Wasser gelöst, dann etwas Soda hinzugegeben, um eine Rückbildung des zerlegten Farbkörpers unmöglich zu machen, und der Aldehyd dann mit Wasserdampf übergetrieben. Der Zusatz von Soda muss jedoch vorsichtig geschehen, da wahrscheinlich nur ein Teil des angewandten

Rubifuscins durch das siedende Wasser zerlegt und dann durch zuviel Soda die Base abgeschieden wird. Der erhaltene Aldehyd war krystallisiert und nur schwach gefärbt.

Darstellung des Hexamethyltriamidophenylacridins.



Für die Darstellung dieses Acridins war in der Hauptsache das durch D. R. P. Nr. 71362 geschützte Verfahren der Firma Leonhardt & Co., Mühlheim in Hessen zur Darstellung der Acridine aus Dimethyl- oder Diäthyltetraamidodi-o-tolylphenylmethan massgebend.

Es wurden zunächst 2,25 gr Dimethyl-p-amidobenzaldehyd (1 Molekül) und 6,3 gr salzsaures m-Amidodimethylanilin (2 Moleküle) getrennt in 96prozentigem Alkohol gelöst und die nur schwach gefärbten Lösungen dann vereinigt. Eine dabei sofort eintretende tiefe Orangefärbung zeigte die momentane Bildung der Anhydroverbindung zwischen einem Molekül Aldehyd und einem Molekül Amin an. Das Gemisch wurde nun zur Bildung des Methanderivates 3 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei es sich etwas dunkler färbte und eine grünliche Fluorescenz annahm. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit 81,9 gr einer 10prozentigen Salzsäure (10 Teile dieser Säure auf 1 Teil Methanderivat) aufgenommen. Diese

Lösung wurde nun zur Abspaltung des Ammoniaks drei Stunden unter Druck auf 130°—140° erhitzt. Alsdann zeigte die vorher orange Flüssigkeit eine intensive rotbraune Färbung, ein Zeichen dafür, dass das Leukoacridin teilweise schon zum Farbstoff oxydiert war. Um etwaige Spuren von Harz zu entfernen, wurde die Lösung zunächst filtriert und dann zur Oxydation des noch vorhandenen Leukoacridins bei Lufttemperatur mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Als bei der Tüpfelprobe mit gelbem Blutlaugensalz ein deutlicher blauer Rand entstand, wurde die Oxydation als beendigt angesehen. Die braune Farbstofflösung wurde nun mit Chlorzinklösung bis zur beginnenden Abscheidung versetzt und das Chlorzinkdoppelsalz mit gesättigter Kochsalzlösung ausgefällt, wobei es sich zum Teil an der Gefässwandung fest ansetzte. Durch Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung, worin es kaum löslich ist, wurde das Doppelsalz gereinigt. Darauf wurde es wieder mit Wasser aufgenommen und mit Natronlauge in die Base übergeführt, welche mit Benzol, worin sie sehr leicht mit grüner Fluorescenz löslich ist, extrahiert wurde. Nachdem die Lösung mit Pottasche getrocknet worden war, wurde das Benzol abdestilliert, wobei die Base als geschmolzene Masse von roter Farbe resultierte. Die Ausbeute war nicht gut. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger leicht in Äther und fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Die verdünnten Lösungen der Base zeigen eine starke grüne Fluorescenz. Krystallinisch konnte sie trotz vieler Versuche nicht erhalten werden. In Salzsäure löst sie sich sehr leicht, und zwar in verdünnter Salzsäure mit brauner, in konzentrierter mit roter Farbe. Wolle färbt sich beim Kochen mit ersterer Lösung schön braun.

Zum Zwecke der Analyse wurde das Acridin in sein Platindoppelsalz übergeführt, welches sich beim Versetzen der schwach sauren Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung als hellbraunroter Niederschlag abschied. Das Umkrystallisieren gelang nur mit konzentrierter Salzsäure unter grossen Verlusten. Anscheinend traten dabei Zersetzungen ein, da bei wiederholtem Umlösen und Filtrieren

stets ein erneuter Rückstand blieb. Das Doppelsalz bildet ovale, fast schwarze Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Im durchgehenden Lichte zeigen sie eine braunrote Farbe. Das Platindoppelsalz ist in Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure und in Alkohol schwer und in konzentrierter Salzsäure ziemlich leicht löslich.

Sowohl die Platinbestimmung als auch die Elementaranalyse gaben unbefriedigende Resultate. Daher wurde versucht, analytische Belege für die Verbindung durch das Pikrat zu erhalten.

Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure, wobei es sich als fast unlöslicher gelbbrauner Niederschlag abschied. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Alkohol und Benzol war es nicht in Krystallen zu erhalten. Die mit Ligroïn aus der Benzollösung erhaltene Abscheidung nahm erst nach längerem Stehen krystallinische Struktur an, lieferte aber ebenfalls keine stimmenden Analysenwerte.

Kondensationen des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds mit p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-phenylendiamin.

Nachdem erkannt worden war, dass die Verbindungen, welche nach der von Möhlau und Fritzsche[1]) angegebenen Reaction entstehen, Benzylidene sind, lag es nahe, besonders da mir der Dimethyl-p-amidobenzaldehyd zugänglich geworden war, die von den genannten Autoren erhaltenen Körper durch Kondensation von Dimethyl-p-amidobenzaldehyd mit p-Phenylendiamin bez. Dimethyl-p-Phenylendiamin darzustellen und dadurch zugleich einen direkten Beweis für die Richtigkeit vorerwähnter Auffassung zu erbringen.

Im Folgenden soll auf beide Verbindungen näher eingegangen werden.

[1]) Ber. 26. 1034 u. 1037.

Tetramethyldi-p-amidodibenzyliden-p-phenylendiamin.

$$(CH_3)_2\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{CH} : \overset{4}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{N} : \overset{1}{CH} . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3)_2$$

Das salzsaure Salz dieser Verbindung wurde erhalten bei der Vereinigung der wässerigen Lösungen von 2 Molekülen Dimethyl-p-amidobenzaldehydchlorhydrat und 1 Molekül p-Phenylendiaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Es schied sich augenblicklich als fein verteilter roter Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren in leichter filtrierbare Form gebracht wurde. Das Salz bildete rote zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich waren. Es wurde abgesaugt, darauf wieder in Wasser suspendiert und mit Ammoniak in die Base übergeführt, welche sich als gelber, amorpher Niederschlag abschied. Zur Reinigung wurde sie aus Dimethylanilin umkrystallisiert und nach dem Abfiltrieren zur Entfernung des Lösungsmittels mit Alkohol gewaschen. Sie bildet bräunlichgelbe Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 277°—278° C schmelzen. In Alkohol sowie in kaltem Dimethylanilin ist die Base schwer, in heissem Dimethylanilin leicht löslich. Der zur Analyse verwendete Anteil wurde zur Entfernung von eingeschlossenem Lösungsmittel fein zerrieben, mit Alkohol gewaschen und bei 120° C getrocknet. Sie ergab folgende Analysenwerte:

I. 0,2757 gr Substanz ergaben 0,7862 gr CO_2 und 0,1815 gr H_2O.

II. 0,2728 gr Substanz lieferten 36,2 cm^3 N bei 12,5° C und 757,75 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:	
$C_{24}H_{26}N_4$	I.	II.
C = 77,80	77,77	—
H = 7,03	7,31	—
N = 15,17	—	15,66

Dimethyl-p-amidobenzylidendimethyl-p-phenylendiamin.

$$(CH_3)_2N^{1}.C_6H_4.CH:N^{4}.C_6H_4^{4}.N^{1}(CH_3)_2$$

Diese Verbindung wurde erhalten durch Vermischen der Lösungen von 1 Molekül Dimethyl-p-amidobenzaldehydchlorhydrat und 1 Molekül Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat-Zinnchlorürdoppelsalz (s. S. 19). Das Gemisch färbte sich augenblicklich orangerot, ein Zeichen der vor sich gegangenen Kondensation. Auf Zusatz von Natriumacetatlösung schied sich das Zinnchlorürdoppelsalz der Benzylidenverbindung als roter Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren wurde derselbe in Wasser suspendiert und mit Ammoniak in die Base übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Zinnoxydulhydrat zurückblieb, bildete sie gelbe Blättchen, welche bei 229°—230° C (unkorr.) schmolzen und folgende Analysenwerte ergaben:

I. 0,1404 gr Substanz ergaben 0,3921 gr CO_2 und 0,1093 gr H_2O.

II. 0,2168 gr Substanz lieferten 30,3 cm^3 N bei 15,5° C und 753 mm Druck.

Berechnet auf:	Gefunden:	
$C_{17}H_{21}N_3$	I.	II.
C = 76,40	76,16	—
H = 7,86	8,64	—
N = 15,73	—	16,17

Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Benzylidenverbindungen besitzen einen ausgeprägten Farbstoffcharakter, was jedoch nicht Wunder nehmen kann, da einesteils das hellgelbe Benzylidenanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$ und anderenteils das ebenfalls hellgelbe Dibenzyliden-p-phenylendiamin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N : CH . C_6H_5$ die Chromogene jener Körper sind. Durch Eintritt der stark basischen (auxochromen) Dialkylaminreste wird, wie zu erwarten ist, der Farbstoffcharakter der beiden genannten Benzylidene wesentlich gehoben.

Die charakteristische Atomgruppe – CH = N , welche in diesen Verbindungen als Chromophor wirkt, ist als ein Analogon der Azogruppe — N = N — zu betrachten und aus dieser durch Ersatz eines Stickstoffatoms durch die gleichwertige Methingruppe entstanden zu denken.

Aus dem Vergleich derjenigen Substanzen, welche durch successiven Ersatz des Stickstoffs durch die gleichwertige Methingruppe aus Azokörpern hervorgehen:

$C_6H_5 . N : N . C_6H_5$	$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$
Azobenzol	Benzylidenanilin
orangegelb	hellgelb

$C_6H_5 . CH : CH . C_6H_5$

Stilben

farblos

ergiebt sich, dass die Färbung im Verhältnis zum wachsenden Kohlenstoff- bez. abnehmenden Stickstoffgehalt abnimmt.

Durch Einführung auxochromer, z. B. basischer Gruppen entstehen analogfarbige Verbindungen mit Farbstoffcharakter. Die schwach saure Lösung der entsprechenden Farbstoffe, in der Folge Azokörper – Benzylidenverbindung – Stilbenderivat mit einander verglichen, zeigen die Farben bläulich- bis lachsrot, — orange — gelb z. B.

$C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$

Dimethylamidoazobenzol

gelb, Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb, verdünnte Lösung bläulichrot.

$C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$

Benzyliden-p-amidodimethylanilin

gelb, Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb, verdünnte Lösung orange.

$C_6H_5 . CH : CH . C_6H_4 . N(CH_3)_2$

Dimethylamidostilben

unbekannt; aber Diamidostilben ist als Base und Salz gelb.

Ergebnisse vorliegender Untersuchung.

Durch vorliegende Untersuchung wurde nachgewiesen, dass:

1. die Reaktion, welche der Wechselwirkung von Dimethylanilin, Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd in konzentrierter Salzsäure zu Grunde liegt, sich durch Anwendung von Diäthylanilin und Monoäthyl-o-toluidin an Stelle des Dimethylanilins verallgemeinern lässt, während Dimethyl-o-toluidin unter den gleichen Bedingungen kein Resultat liefert. Nitrosodiäthylanilin, welches anstatt Nitrosodimethylanilin angewendet wurde, ergab kein Resultat.
2. die nach der genannten Reaktion entstehenden Körper Derivate des Benzylidens sind, die sich vom p-Phenylendiamin bez von asymmetrischen Dimethyl-p-phenylendiamin und denjenigen Aldehyden ableiten, welche den angewandten Aminen entsprechen.
3. das nach der Rudolph'schen Reaktion dargestellte Hexamethyltriamidophenylacridin die charakteristischen Eigenschaften seiner Körperklasse zeigt.